

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178220

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

C07C 45/65
B01J 27/08
C07B 61/00
C07C 49/597

(21)Application number : 10-354788

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1998

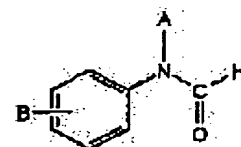
(72)Inventor : MATSUURA TOMOO

(54) PRODUCTION OF CYCLOPENTENONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently and industrially advantageously producing cyclopentenone useful as a raw material for various medicines and functional materials by which the solvent can be readily separated and purified, and the solvent can be reused by using an N-alkylformanilide compound as the solvent.

SOLUTION: (C) An N-alkylformanilide compound is used as a solvent when (A) 2-halogenocyclopentanone is subjected to dehalogenation hydrogenation in the presence of (B) a lithium salt. Preferably, a compound, e.g. the one of the formula (A is an alkyl; B is H or a substituent group not affecting the reaction), concretely, N-methylformanilide or the like in the amount of 1-10 times as much as the weight of the component A is used as the component C. The reaction temperature of the dehalogenation hydrogenation reaction is preferably set to 50-150° C, and the reaction time is preferably about 1-5 hr.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-178220
(P2000-178220A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 45/65		C 0 7 C 45/65	4 H 0 0 6
B 0 1 J 27/08		B 0 1 J 27/08	X 4 H 0 3 9
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 49/597		C 0 7 C 49/597	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-354788
(22) 出願日 平成10年12月14日 (1998. 12. 14)

(71) 出願人 000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(72) 発明者 松浦 智夫
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(74) 代理人 100070792
弁理士 内田 幸男
Fターム(参考) 4H006 AA02 AC24 BA02 BA03 BA06
BA32 BA37 BA51 BA69 BB20
BB46 BC34
4H039 CA29 CG20

(54) 【発明の名称】 シクロペンテノンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 2-ハロゲノシクロペンタノンを脱ハロゲン化水素して2-シクロペンテノンを合成する方法であって、目的化合物の分離精製が容易で、反応溶媒の再生使用が可能である、2-シクロペンテノンの工業的有利な製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム塩存在下にN-メチルホルムアミドを溶媒として用いて、2-ハロゲノシクロペンタノンの脱ハロゲン化水素反応を行う。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-ハロゲノシクロペンタノンを、リチウム塩の存在下において脱ハロゲン化水素して、2-シクロペンテノンを製造する方法において、溶媒として、N-アルキルホルムアニリド化合物を使用することを特徴とするシクロペンテノンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、種々の医薬品および機能性材料の原料として有用な2-シクロペンテノンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、2-ハロゲノシクロペンタノンから2-シクロペンテノンを製造する方法としては、2-クロロシクロペンタノンをジエチルアニリン中で加熱し、脱ハロゲン化水素する方法が知られている (Beilstein VII, p45)。しかし、この方法は、低収率であった。また、一般的に α -ハロカルボニル化合物を、ジメチルホルムアミド中で、酸またはリチウムイオンなどと反応させ脱ハロゲン化水素する方法が、良く知られている。しかし、この方法によって、2-クロロシクロペンテノンを塩酸とジメチルホルムアミド中で反応させても、転化率はわずか20%であったことが報告されている (Bull. Soc. Chem. Belg., p1046-1047, Vol. 89, 1980)。さらに、これらの脱ハロゲン化水素反応を工業的に行う場合、目的化合物である2-シクロペンテノンと使用溶媒であるジメチルホルムアミドの沸点が近い

【0003】

ため、目的化合物の分離・精製が困難であり、また大量のハロゲン化物塩を含んだ溶媒の回収使用が困難であるという問題があった。

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、2-シクロペンテノンを効率よく合成し、溶媒との分離精製が容易で、溶媒の再生使用が可能である、2-シクロペンテノンの工業的に有利な製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討の結果、N-アルキルホルムアニリド化合物を溶媒として使用することにより、簡便に効率よく目的物である2-シクロペンテノンを合成し、また、容易に2-シクロペンテノンを溶媒から蒸留精製することができ、さらに、溶媒は水で洗浄することにより、ハロゲン化物塩が容易に除去されるので、溶媒の再生使用が可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、2-ハロゲノシクロペンタノンを、リチウム塩の存在下において脱ハロゲン化水素して、2-シクロペンテノンを製造する方法において、溶媒としてN-アルキル

2

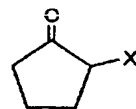
ホルムアニリド化合物を使用することを特徴とするシクロペンテノンの製造方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明で用いる2-ハロゲノシクロペンタノンは、下記一般式(1)で表される。

【0006】

【化1】



一般式(1)

式中、Xはハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子、臭素原子、よう素原子の中から選ばれたハロゲン原子であり、より好ましくは塩素原子または臭素原子であり、最も好ましくは臭素原子である。

【0007】 2-ハロゲノシクロペンタノンの具体例は、2-クロロシクロペンタノン、2-ブromoシクロペンタノン、2-ヨウ化シクロペンタノンであり、好ましくは2-クロロシクロペンタノン、2-ブromoシクロペンタノンであり、さらに好ましくは2-ブromoシクロペンタノンである。上記の2-ハロゲノシクロペンタノンは、例えば、Organic Synthesis, Vol. 53, 123 (1973)などに記載されている公知の方法で製造することができる。

【0008】 触媒であるリチウム塩としては、通常、無機酸のリチウム塩が用いられ、その具体例としては、塩化リチウム、臭化リチウム、よう化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウムなどがあげられる。好ましくは塩化リチウム、臭化リチウムであり、更に好ましくは臭化リチウムである。これらのリチウム塩は水和物として使用してもよい。

【0009】 触媒量のリチウム塩とともに、他の塩基を共存させることが好ましい。使用される塩基は格別限定されることはなく、その具体例としては、ピリジン、コリジン、ルチジン、酸化マグネシウム、炭酸塩として炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなど、炭酸水素塩として炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウムなどがあげられる。これらの中では、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸リチウムが好ましく、炭酸リチウムが特に好ましい。塩基を併用することによって2-ハロゲノシクロペンタノンの脱ハロゲン化水素反応によって生じるハロゲン化水素を中和することができる。

【0010】 触媒として用いるリチウム塩の量は、原料である2-ハロゲノシクロペンタノン1重量部に対し0.01~0.2重量部、好ましくは0.01~0.1重量部、さらに好ましくは0.01~0.05重量部である。所望により用いる塩基の量は2-ハロゲノシクロペンタノン1モル量に対して、炭酸塩などの2塩基酸の場合は0.4~1.0モル量、好ましくは0.5~0.8モル量、さらに好ましくは0.5~0.6モル量であ

(3)

3

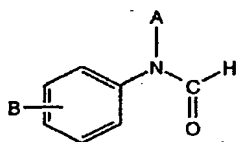
り、炭酸水素塩等の1塩基酸の場合は、0.8～2.0モル量、好ましくは1.0～1.6モル量、さらに好ましくは1.0～1.2モル量である。

【0011】本発明の製造方法において使用される溶媒は、N-アルキルホルムアニリド化合物である。本発明の製造方法においては、溶媒としてN-アルキルホルムアニリド化合物を用いることに特徴がある。本願発明で使用されるN-アルキルホルムアニリド化合物は、本発明の製造方法において2-ハロゲノシクロペンタノン及びリチウム塩に対し適度な溶解性と極性を有していると考えられるので、簡便に効率よく目的物である2-シクロペンテノン合成することができる。また、N-アルキルホルムアニリド化合物は、生成物である2-シクロペンテノンと沸点が離れているため、2-シクロペンテノンは容易に溶媒から蒸留精製することができる。さらに、本発明で溶媒として使用されるN-アルキルホルムアニリド化合物は、水に不溶である。従って、反応後の溶媒は水で洗浄することにより、溶媒中に含まれるハロゲン化物塩が溶媒から容易に除去され、溶媒の再生使用が可能となるものである。

【0012】上記のN-アルキルホルムアニリド化合物は、下記の一般式(2)で表される。

【0013】

【化2】



一般式(2)

(式中Aは、アルキル基を示し、Bは、水素原子を示し、またBは反応に影響しない置換基であってもよい。)

【0014】上記一般式(2)中、Aで表されるアルキル基は、炭素数が1～15のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。上記のアルキル基は、直鎖、分岐、あるいは環状であり、好ましくは直鎖状のアルキル基である。

【0015】具体的なアルキル基は、例えば、直鎖のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基等；分岐したアルキル基としてイソプロピル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソヘキシル基等；環状のアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など；である。この中で好ましくは、メチル基である。

【0016】上記一般式(2)中、Bは、水素原子または反応に影響しない置換基であり、好ましくは水素原子である。反応に影響しない置換基としては、特に限定されないが、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

4

【0017】反応に影響しない置換基の具体例は、例えば、アルキル基としてはメチル基、エチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等；アリール基としてはフェニル基、トリル基等；アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基等；アリールオキシ基としてはフェノキシ基等；ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等；が挙げられる。これらの置換基は、単独であるいは2種以上ベンゼン環上に結合しても良く、またその結合位置も特に限定されない。

【0018】上記一般式(2)で表されるN-アルキルホルムアニリド化合物の具体例は、例えば、N-メチルホルムアニリド、N-エチルホルムアニリド、N-シクロヘキシルホルムアニリド、N-メチルホルムトルイジドなどであり、好ましくは、N-メチルホルムアニリド、N-エチルホルムアニリド、N-メチルホルムトルイジドであり、更に好ましくはN-メチルホルムアニリドである。

【0019】本発明で用いられるN-アルキルホルムアニリド化合物の使用量は、2-ハロゲノシクロペンタノンに対して重量比で、1～10倍量、好ましくは2～6倍量、さらに好ましくは2～4倍量である。

【0020】2-ハロゲノシクロペンタノンの脱ハロゲン化水素反応の反応温度は50℃～150℃、好ましくは70～120℃、さらに好ましくは90～100℃である。反応時間は、一般に1～5時間、好ましくは1.5～4時間、さらに好ましくは2～3時間である。

【0021】脱ハロゲン化水素反応は、N-ホルムアニリド化合物中でリチウム塩および所望により塩基の存在下に2-ハロゲノシクロペンタノンを加熱すればよいが、塩基として炭酸塩または炭酸水素塩を用いる場合、反応は激しい二酸化炭素の発生を伴うので、この場合には塩基、触媒、溶媒を入れ、加熱した反応器内に2-ハロゲノシクロペンタノンを滴下する方法を採ることが望ましい。

【0022】脱ハロゲン化水素反応が完了した後、反応混合物を減圧蒸留することによって2-シクロペンテノンが得られる。減圧蒸留は、脱ハロゲン化水素反応が完了した後、直ちに開始することが好ましい。蒸留時の温度は、通常反応器内温で60～120℃、好ましくは65～115℃、さらに好ましくは70～110℃である。圧力は、通常70mmHg以下、好ましくは60mmHg以下、さらに好ましくは50mmHg以下である。

【0023】減圧蒸留で得られた2-シクロペンテノンは、さらに精製してもよい。精製は、例えば、2-シクロペンテノンにヒドロキノンなどの重合禁止剤を適量添加し、精留塔等を用いて行えばよい。このときの精製の温度や圧力の条件は、上記の蒸留時の条件と同様であ

5

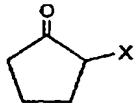
る。

【0024】蒸留することによって2-シクロペンテノンを容易に分離精製することができる。また、反応に用いた溶媒は、前記の減圧蒸留の前または後で水洗することによってハロゲン化物塩などが容易に除去される。水洗に用いる水の量は、溶媒1重量部に対して、通常0.5～2.0重量部、好ましくは0.7～1.5重量部、より好ましくは0.8～1.2重量部である。脱ハロゲン化水素反応によって得られる2-シクロペンテノンは医薬品などの製造原料、および機能性材料の製造原料として有用である。

【0025】(発明の好ましい実施態様)本発明のシクロペンテノンの製造方法、すなわち、「2-ハロゲノシクロペンタノンを、リチウム塩の存在下において脱ハロゲン化水素して、2-シクロペンテノンを製造する方法において、溶媒として、N-アルキルホルムアニリド化合物を使用することを特徴とするシクロペンテノンの製造方法」の好ましい実施態様をまとめると以下のとおりである。2-ハロゲノシクロペンタノンは下記一般式(1)で表される。

【0026】

【化3】



一般式(1)

式中、Xはハロゲン原子を表し、好ましくは塩素、臭素およびヨウ素の中から選ばれ、より好ましくは塩素または臭素であり、もっとも好ましくは臭素である。

【0027】(2)リチウム塩は、無機酸のリチウム塩であり、より好ましくは塩化リチウムおよび臭化リチウムの中から選ばれ、さらに好ましくは臭化リチウムである。

(3)リチウム塩の量は、2-ハロゲノシクロペンタノン1重量部に対して、通常0.01～0.2重量部、好ましくは0.01～0.1重量部、さらに好ましくは0.01～0.05重量部である。

(4)リチウム塩に加えて、塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応を行う。

(5)前項(4)において、使用される塩基は、好ましくは炭酸水素ナトリウムおよび炭酸リチウムの中から選ばれ、特に好ましくは炭酸リチウムである。

(6)前項(4)および(5)において、塩基の量は2-ハロゲノシクロペンタノン1モル量に対して、炭酸塩などの2塩基酸の場合は、0.4～1.0モル量、好ましくは0.5～0.8モル量、さらに好ましくは0.5～0.6モル量であり、炭酸水素塩などの1塩基酸の場合は、0.8～2.0モル量、好ましくは1.0～1.6モル量、さらに好ましくは1.0～1.2モル量である。

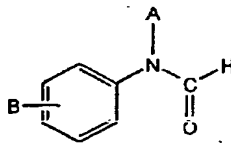
(4)

6

(7)溶媒としてN-アルキルホルムアニリド化合物は、下記の一般式(2)で表される。

【0028】

【化4】



一般式(2)

10 (式中Aは、アルキル基を示し、Bは、水素原子を示し、またBは反応に影響しない置換基であってもよい。)

【0029】上記一般式(2)中、Aで表されるアルキル基は、炭素数が1～15のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。

(8)上記(7)に記載されたN-アルキルホルムアニリド化合物は、N-メチルホルムアニリドである。

(9)溶媒として用いるN-アルキルホルムアニリド化合物の量は、2-ハロゲノシクロペンタノンに対して重量比で通常1～10倍、好ましくは2～6倍、より好ましくは2～4倍である。

(10)脱ハロゲン化水素反応の反応温度は、通常50～150℃、好ましくは70～120℃、さらに好ましくは90～100℃である。

(11)脱ハロゲン化水素反応が完了した後、反応混合物を反応器内温度で60～120℃、好ましくは65～115℃、さらに好ましくは70～110℃、圧力70mmHg以下、好ましくは60mmHg以下、さらに好ましくは50mmHg以下にて減圧蒸留する。

30 (12)反応に用いた溶媒は、前項(11)の減圧蒸留の前または後で、溶媒1重量部に対して、通常0.5～2.0重量部、好ましくは0.7～1.5重量部、より好ましくは0.8～1.2重量部の水で洗浄する。

【0030】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。なお、これらの例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0031】実施例1

40 3重量部のN-メチルホルムアニリドに臭化リチウム水和物0.03重量部と0.25重量部の炭酸リチウムを加え、窒素雰囲気下90℃に加熱した。これに1重量部の2-ブロモシクロペンタノンを滴下した。滴下終了後1時間更に反応させ、その後系内を20～30mmHgに減圧し、釜温度100℃以下で留出する留分を得た。この粗2-シクロペンテノンにヒドロキノン0.001重量部を加え、理論段数6段の精留塔を用いて精留し、減圧度40mmHg、塔頂温65～70℃の留分を収率62%で得た。釜部に残存したN-メチルホルムアニリドを3倍量の水で洗浄し、蒸留することによって、

50

(5)

7

使用量の85%を回収することができた。

【0032】比較例1

N-メチルホルムアニリドをN,N-ジエチルアニリンに変更した以外は、実施例1と同様に反応を行い、同様に精留して、2-シクロペンテノン、収率53%で得た。しかし、釜部に残存したN,N-ジエチルアニリンは、水と混合するため、水によるハロゲン化物塩などの洗浄および溶媒の回収はできなかった。

8

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、簡便に効率よく目的物である2-シクロペンテノンを合成し、また、容易に2-シクロペンテノンを溶媒から蒸留精製することができ、さらに、溶媒は水で洗浄することにより、ハロゲン化物塩が容易に除去されるので、溶媒の再生使用が可能である2-シクロペンテノンの製造方法が提供される。